

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CENTRIFUGAL FORCE SPINNING OF SULFURIZED POLYMERS FOR ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

Lukáš Svoboda

Master Degree Programme (2nd), FEEC BUT

E-mail: xsvobo0r@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Ondřej Čech

E-mail: cechondrej@feec.vutbr.cz

Abstract: Lithium-sulphur batteries have the potential to increase battery capacity while maintaining their weight and volume. This is possible due to the high theoretical energy density of sulphur. However these batteries suffer from several failing, which still hinder practical use. The use of amorphous sulphur instead of its crystalline form leads to increasing of cyclic stability and charge efficiency. Inverse vulcanization of sulphur seems to be perspective method for the preparation of polymer sulphur, because it prevents its recrystallization and stabilizes amorphous sulphur.

Keywords: lithium-sulphur, sulfurized polymer, inverse vulcanization of sulphur, centrifugal force spinning, SEM micrograph, laser microscope

1 ÚVOD

V ukládání energie v současnosti dominují lithno-iontové (Li-Ion) baterie. Jejich další rozvoj je ale omezen teoretickou hustotou energie, která je 400 Wh/kg, to je nedostatečné pro uspokojení rostoucích požadavků. Potenciálním řešením je využití baterií založených na kombinaci lithium síra (Li-S), které může přinést teoretickou hustotu energie až 2600 Wh/kg [1]. Použití síry je však problematické z důvodu její nízké měrné elektrické vodivosti 10-30 S/cm. Během cyklu také vznikají polysulfidy, které způsobují morfologické a strukturální změny, dále se tak snižuje efektivní kontakt a vodivost celé elektrody [2]. Vyšší polysulfidy jsou rozpustné, migrují elektrolytem přes separátor a nevratně reagují s lithnou anodou. Tato práce je zaměřena na problematiku přípravy materiálů z inverzně vulkanizované polymerní síry (IVS). Dosavadní výzkum ukazuje, že síra v amorfnní formě dosahuje vyšší cyklické stability a také nábojové účinnosti oproti své krystalické formě [2]. Metoda inverzní vulkanizace, kdy je polymerní síra zesíťovaná pomocí reakce se síťovadlem, jako je třeba 1,3-diizopropenylbenzen (DIB), polymerní síru stabilizuje. Nedochází tak ke zpětné rekrytalizaci, která způsobuje problémy při dalším využití materiálů s polymerní sírou.

2 EXPERIMENT

2.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

Základní kopolymerní materiál byl připraven z práškové elementární síry S_8 a DIB. Pro přípravu katodové elektrodové hmoty byl dále použit SuperP pro zvýšení vodivosti a polyvinylidenfluorid (PVDF) jako pojivo. Pro účely mletí se použil jako zvlhčovaadlo etylalkohol, pro následné smíchání hmoty se použil N-methyl-2-pyrrolidon (NMP). Jako proudový kolektor se použila hliníková folie. Pro sestavení článků bylo jako referenční a pomocná elektroda použito kovové lithium. Elektrody byly odděleny separátorem Whatman ze skelného vlákna, který byl napuštěn elektrolytem ve formě 0,75 M lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imidu (LiTFSI) a 0,3 M dusičnanu lithného (LiNO₃) v roztoku 1,3-dioxolanu (DOL) a 1,2-dimetoxyethanu (DME) v poměru objemů DOL:DME 1:2.

2.2 SYNTÉZA INVERZNĚ VULKANIZOVANÉ SÍRY

Kopolymerní materiál s různým poměrem vstupních látek byl připraven metodou inverzní vulkanizace, vyvinuté autory Griebel, Pyun a kolektiv [3], následujícím způsobem. Do zkumavky s magnetickým míchátkem, umístěné ve vyhřívané olejové lázni a řízené termostatem, byla vsypána elementární síra. Při teplotě 124 °C došlo k roztavení na čirou žlutou kapalinu. Před dosažením teploty 159 °C, kdy by začala nastávat klasická polymerace, bylo do zkumavky přidáno síťovadlo DIB. Směs byla za neustálého míchání dále zahřívána nad teplotu 185 °C. Při této teplotě se spustil proces inverzní vulkanizace, který byl doprovázen změnou barvy na sytě červenou. Několik stupňů nad touto teplotou byla směs udržována po dobu 10 minut. Poté byla zkumavka z lázně vyjmuta a směs se nechala vychladnout na pokojovou teplotu.

Jako kritický faktor přípravy se ukázala teplota přidání DIB k tavenině síry. Pokud se DIB přidal ihned po roztavení síry, složky se nesmísily a až do teploty blízké 159 °C tvořily dvě vrstvy s roztavenou sírou u dna a na ní vrstvou DIB. Při dalším zvyšování teploty se vzorek choval standardně, avšak po vychladnutí docházelo ihned k rekrystalizaci síry na oranžovou hmotu tvořenou krystalickou sírou a vzhledem k plastické povaze materiálu pravděpodobně klasicky polymerizovanou sírou bez zabudovaného DIBu. Pokud došlo k přidání DIB při teplotě vyšší než 159 °C, nedošlo ke smíchání složek vůbec, ani při postupném ohřívání až ke 230 °C, ani po ochlazení a opětovném zahřívání. V chladném stavu se ve zkumavce nacházela u dna rekrystalizovaná hmota oranžové barvy jako v přechodném případě a na ní byla hustá tekutá vrstva červené barvy, tvořená zřejmě IVS s nízkým obsahem síry a s vysokým zastoupením DIB. Pouze v jednom případě se při pozdějším přidání DIB po vychladnutí na rozhraní vrstev objevila rudá vrstvička, nejspíše IVS, to nebylo možné stanovit přesně a ohledem na její malou tloušťku, která neumožňovala odběr vzorku nekontaminovaného sírou pro zkoumání například pomocí rentgenové difraktografie.

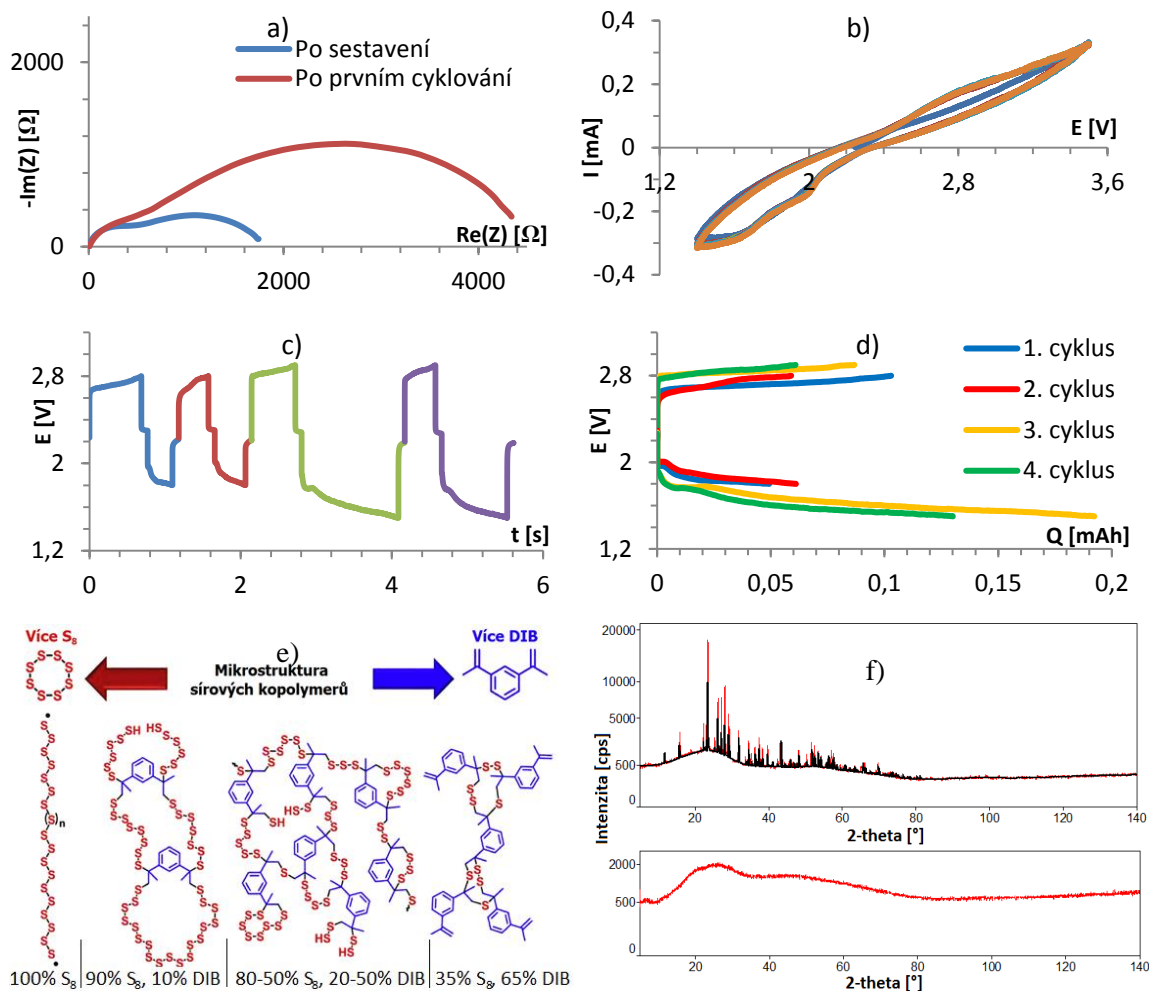
Syntetizovány byly vzorky IVS se zastoupením síry 70, 60, 50 a 40 hm. %. V případě zastoupení síry 70 hm. % nebyl výsledný kopolymer při pokojové teplotě v pevné fázi, ale byl vysoce viskózní. V případě vzorků se zastoupením síry 60 hm. % a méně byla látka po vychladnutí ve skelném stavu a z dlouhodobého hlediska byla látka stabilní ve svých vlastnostech. Tyto vlastnosti způsobuje různý stupeň zesíťování polymerních řetězců síry pomocí DIB na základě různých poměrů látek, jak je naznačeno na obrázku 1e.

2.3 PŘÍPRAVA ELEKTRODY Z IVS A JEJÍ CHARAKTERIZACE

Elektrodový materiál byl připraven z IVS se zastoupením síry 70 hm. %. Kompozitní materiál z IVS a SuperP v poměru 70 hm. % a 20 hm. % byl připraven společným mletím v planetárním mlýnu s přidáním etylalkoholu jako zvlhčovačla. Namletý kompozit byl rozmíchán v NMP a bylo přidáno pojivo PVDF, které odpovídalo 10 hm. %. Po smíchání všech složek bylo provedeno nanesení hmoty na folii proudového kolektoru v tloušťce 100 µm. Po zaschnutí byly vyseknuty elektrody a byly zalisovány tlakem 4 t. Sestavená cela byla podrobena EIS, 4 cyklům GCPL, následně druhé EIS a poté byla změřena CV charakteristika. Měření EIS probíhalo na frekvenčním rozsahu 1 MHz až 10 mHz a s efektivní hodnotou amplitudy 5 mV. Měření GCPL se pohybovalo v rozpětí napětí 2,8 až 1,8 V respektive 2,9 až 1,5 V a proudy byly rovny 0,15 mA. CV byla provedena v napěťovém rozsahu 1,4 až 3,5 V s rychlostí 2 mV/s.

Průběh odezvy obou EIS je na obrázku 1a. Z průběhů je patrné, že baterie má velký vnitřní odpor ihned po sestavení, přibližně 1,8 kΩ. Po úvodním cyklování došlo k nárůstu odporu na 2,5 násobek na hodnotu 4,5 kΩ. Při GCPL byl nejprve nastaven rozsah napětí 2,8 až 1,8 V, protože však baterie nevykazovala známky hlubokého vybití, byl rozsah po dvou cyklech zvětšen, jak je ukázáno na obrázku 1c. Na obrázku 1d jsou stejné cykly vyneseny v závislosti napětí na nabíjecích a vybíjecích kapacitách. Z obou grafů je patrné, že u článku dochází k rychlému poklesu napětí při vybíjení. Ve vybíjecích charakteristikách se nevyskytují žádná výrazná plateau. Zvláště z grafu na obrázku 1d je vidět, že chování baterie je při cyklování velmi nestálé. V průběhu prvního cyklu je nábojová účinnost nízká, ve druhém je přibližně rovna 100 % po změně napěťových mezí dojde dočasně k poskytování větší vybíjecí kapacity, než kolik energie bylo dodáno při nabíjení. Z průběhu cyklického

voltamogramu na obrázku 1b je vidět, že jeho průběh se při cyklování mírně mění a není zcela stabilní. Také na něm nejsou patrné žádné výrazné píky, které by odpovídaly plateau. To je ve shodě s tím, že plateau nebyla pozorována ani ve vybíjecích charakteristikách. Úvodní měření tedy ukázalo, že takto připravená elektroda není vhodná k aplikaci. Následně provedená rentgenová difraktografie ukázala na rozdíly ve spektrech, kde v případě vzorku s obsahem síry 70 hm. % lze identifikovat krystalickou síru. Rozdíl spektra je značný v porovnání se spektrem IVS s vyšším zastoupením DIB, která je dobře zesít'ovaná. Spektra jsou zobrazeny na obrázku 1f.



Obrázek 1: a) EIS b) CV c,d) GCPL e) Znázornění mikrostruktury kopolymeru S_8 -DIB f) RTG difraktografie nedokonale zesít'ované IVS (nahore) a dobře zesít'ované (dole)

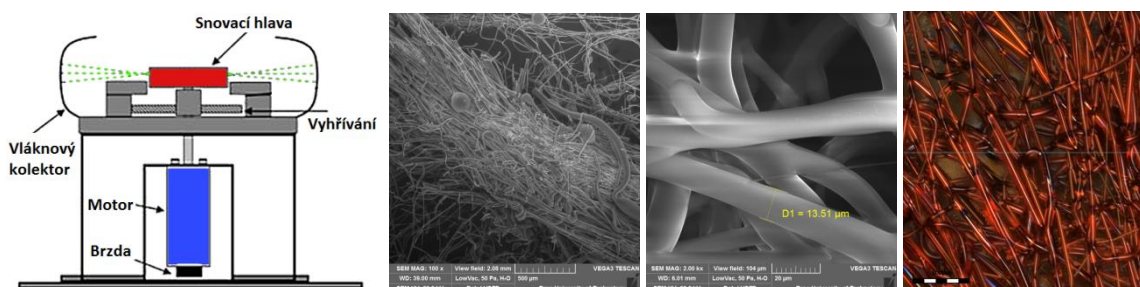
2.4 ROZPUSTNOST IVS

V průběhu přípravy elektrodové hmoty byla pozorována rozpustnost IVS v NMP a měření elektrody, především nestandardní chování při GCPL, ukazovalo, že dochází k rozpouštění IVS i v elektrolytu. Proto byla prozkoumána rozpustnost v kapalinách používaných v průběhu přípravy elektrod, NPM a etylalkohol, i v běžně používaných rozpouštědlech obsažených v elektrolytech, jednalo se o DME, DOL, dimethyl karbonát (DMC), etylen karbonát (EC) a směsi DOL:DME a EC:DMC obě v objemovém poměru 1:2. Na základě pozorování směsí lze konstatovat, že etanol IVS nerozpouští, případně ne tolik, aby to bylo pozorovatelné pouhým okem. V případě rozpouštědla NMP došlo k úplnému rozpuštění materiálu IVS, pouze u vzorku se 70 hm. % síry zůstala krystalická síra na dně lahvičky. Vzhledem k faktu, že u samotné elementární síry v NMP nebyla pozorována žádná reakce a IVS s vyšším obsahem DIB se v NMP rozpustilo zcela, lze konstatovat, že vzorek s nižším obsahem DIB nebyl dostatečně zesít'ován. To odpovídá poznatkům z rentgenové

difraktografie. V běžně používaných elektrolytech docházelo k rozpustnosti všech připravených vzorků. Se zvyšující koncentrací DIB ve vzorcích IVS jejich rozpustnost klesala a obecně byla nižší v rozpouštědlech EC, DMC než v rozpouštědlech DME, DOL, nejnížší byla v samotném DMC.

2.5 SPŘÁDÁNÍ NANOVLÁKEN POMOCÍ ODSTŘEDIVÉ SÍLY Z TAVENINY

Nanomateriály s vysokým poměrem stran 1D, tedy duté trubice a nanovlákná, vykazují slibné výsledky v překonání dosavadních nedostatků materiálů pro baterie Li-S. Konkrétně zlepšují mechanickou pevnost a přenos náboje uvnitř katodového kompozitu [4]. Doposud nejčastěji používanou metodou přípravy 1D materiálů je elektrostatické spřádání. Jeho nevýhody jsou potřeba velkého množství rozpouštědla, problémy s jeho regenerací a toxicitou, stejně jako malá rychlost nanášení vláken. Spřádání z taveniny je v tomto případě zase komplikované složitostí potřebného zařízení, vnitřními potížemi spojenými s polymerem, jeho vysokou viskozitou a nízkou elektrickou vodivostí. Spřádání pomocí odstředivé síly je schopné překonat všechny tyto obtíže. Vodivost a některé reologické parametry použité taveniny tak nejsou rozhodující překážkou pro její využití. Na obrázku 2 je ukázán princip zařízení pro odstředivé spřádání. Byla využita bezjehlá snovací hlava zahřívána IR zářením na 200 °C a rotující rychlostí 5000 ot./min. Na obrázku 2 jsou takto připravená vlákna zobrazena pomocí SEM mikroskopu a laserového mikroskopu. Medián tloušťky vláken byl 11 µm až 13 µm. Měřítka optického mikroskopu je 200 µm.



Obrázek 2: Princip zařízení pro odstředivé spřádání (vlevo), snímky nanovláken IVS ze SEM mikroskopu (uprostřed) a laserového mikroskopu (vpravo)

3 ZÁVĚR

Z experimentů je patrné, že proces přípravy IVS je citlivý na správné nastavení všech parametrů. U syntetizovaných materiálů byla pozorována rozpustnost v NPM, DME, DOL, DMC a směsích DME:DOL, EC:DMC. Elektrochemická charakterizace složeného článku s katodou z připraveného kompozitního materiálu se 70 hm. % IVS vykazovala především v důsledku zmíněné rozpustnosti IVS v DME:DOL neuspokojivých výsledků, jako byla hodnota vnitřního odporu článku nebo absence výrazných plateau ve vybíjecích charakteristikách. Jako funkční a rychlá příprava nanovláken z IVS se jeví spřádání pomocí odstředivé síly z taveniny. Postup bude dále optimalizován pro získání menších průměrů a materiál bude testován jako katoda pro lithium-sírovou baterii.

REFERENCE

- [1] CHEN, Xiang et al. Combining theory and experiment in lithium–sulfur batteries. *Materials Today*. 2018. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.04.007. ISSN 13697021.
- [2] KAZDA, T et al. Highly efficient and stable cryo-ground sulphur cathode for Li-S batteries. *Journal of Power Sources*. 2016. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.050. ISSN 03787753.
- [3] CHUNG, Woo et al. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. *Nature Chemistry*. 2013. DOI: 10.1038/nchem.1624. ISSN 1755-4330.
- [4] GRIEBEL, Jared J et al. Polymerizations with elemental sulfur. *Progress in Polymer Science*. 2016. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003. ISSN 00796700.